

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-031419

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

(51)Int.Cl. C01G 3/10

(21)Application number : 11-207394 (71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 22.07.1999 (72)Inventor : ANDO KOJI

## (54) PURIFICATION OF COPPER SULFATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high-purity copper sulfate with nickel content being a specific level or lower by such a practice that an aqueous solution of crude copper sulfate containing nickel as an impurity is heated to a specified temperature or higher, and copper sulfate separated and sedimented is then collected and subsequently dissolved in water again, and the resultant aqueous solution is concentrated to effect recrystallization of the objective copper sulfate.

SOLUTION: This high-purity copper sulfate is obtained by the following procedure: an aqueous solution of nickel-contg. copper sulfate is heated to 80° C, and copper sulfate separated and sedimented is then collected and subsequently dissolved in water again, and the resultant aqueous solution is concentrated to effect recrystallization, thus obtaining the objective copper sulfate 0.001 wt.% in nickel content; for example, the procedure is as follows: pure water is added to 1.3 kg of copper sulfate to prepare a 2L aqueous solution, which is heated under vigorous agitation; after complete dissolution of the copper sulfate, the aqueous solution is kept at 85° C for 4 h, thereby concentrated to 0.8 L, the resultant yellow-green precipitate is filtered and separated; the precipitate is then dissolved in water again and subsequently recrystallized, thus affording the objective high-purity copper sulfate 0.0004 wt.% in nickel content in a single step concentration; wherein the pH of the aqueous copper sulfate solution prior to heating is pref. 1.7-4.5 and the upper limit of heating temperature is the boiling point 100-110° C at the atmospheric pressure.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-31419  
(P2001-31419A)

(43) 公開日 平成13年2月6日(2001.2.6)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 0 1 G 3/10

C 0 1 G 3/10

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平11-207394

(22) 出願日 平成11年7月22日(1999.7.22)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 安藤 孝治

愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山  
株式会社新居浜研究所内

(54) 【発明の名称】 硫酸銅の精製方法

(57) 【要約】

【課題】 Niを含む硫酸銅の精製において、Ni分の少ない硫酸銅を経済的に精製する方法を提供する。

【解決手段】 ニッケルを含む硫酸銅を水溶液とし、これを80℃以上に加熱し、このとき分離沈降してくる硫酸銅結晶を回収し、濃縮再結晶させることによって、ニッケルの含有量の少ない硫酸銅が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケルを含む硫酸銅の精製方法において、前記硫酸銅を溶解した硫酸銅水溶液を大気中で80℃以上に加熱して分離沈降してくる硫酸銅を回収し、前記硫酸銅を再溶解し再結晶させることを特徴とする硫酸銅の精製方法。

【請求項2】 精製された硫酸銅中のニッケル品位が0.001重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の硫酸銅の精製方法。

【請求項3】 加熱前の硫酸銅水溶液のpHが1.7以上、4.5以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の硫酸銅の精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケルを含む硫酸銅から効率的にニッケルを除去し、高純度な硫酸銅を得る硫酸銅の精製方法である。

【0002】

【従来の技術】銅の電解精製に於いては、アノードから溶出する銅の方がカソードで電析する銅量よりも1%程度多くなるのが普通であり、電解液に蓄積した銅を除去することが必要となる。このような余剰銅の除去方法としては、不溶性のアノードを使用した電解採取により除去する方法もあるが、電力コストが通常の電解に比べて10倍程度も要する上に、得られる電気銅の品質が劣るなどの短所がある。

【0003】また、その他の除去方法として、電解液を濃縮・冷却し、過飽和によって析出する硫酸銅を5水塩の結晶として分離する方法もある。この場合得られる硫酸銅は、めっき液の液成分や殺菌用として農業用に使用するなど販売も見込める用途があり、余剰銅の除去方法としては、有利な除去方法といえる。

【0004】しかし、硫酸銅結晶を外販する場合、含まれる不純物が問題となる。大部分の不純物は硫酸銅の結晶に付着しているものであり、濃縮前の段階でpH調整したり結晶後に表面を純水等で洗浄することにより容易に除去でき、問題とはならない。しかし、不純物のなかでもとりわけニッケルは電子材料のめっきに対してもっとも敬遠される不純物であるため、これらの用途に使用するには、例えば、Ni品位を0.001重量%以下程度と通常の硫酸銅に比較して100分の1程度の品位にまで下げることが必要となる。しかしながら、Niは、その挙動が銅とほぼ同じであり、結晶表面への付着以外に銅と共析するニッケル分も多いことから濃縮・結晶によって、Ni量を減少させる方法は、効果的な方法とはいえなかった。

【0005】よって、従来はニッケルの少ない高純度な硫酸銅を得るためには、濃縮・結晶の工程を通常の硫酸銅よりさらに2～3回以上も多く繰り返すことが必要であり、製造コスト・設備稼働率・工数・製品収率等の点

で著しく不利であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のように硫酸銅に付着しない共析したニッケルを経済的に除去し、高純度の硫酸銅を得る硫酸銅の精製方法提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明では、ニッケルを不純物として含む硫酸銅を水溶液として溶解させ、前記水溶液を80℃以上に加熱したときに分離沈降してくる硫酸銅を回収し、さらに前記硫酸銅を再溶解させ、濃縮、再結晶させることにより、ニッケル含有量が0.001重量%以下である硫酸銅の精製方法を用いた。また、この方法において、加熱前の硫酸銅水溶液のpHは、1.7以上4.5以下であることが好ましく、加熱温度は、実質的に大気圧下での沸点相当が上限となる。

【0008】

【発明の実施の形態】従来、硫酸銅中に不純物として含まれるニッケルを除去するためには、前述のように再溶解を繰り返すことでしか有効な方法が見当たらず、生産工程でのネックになっていた。

【0009】これに対して、本発明者らは、硫酸銅の溶液を大気圧下で液から気泡が発生する80℃、好ましくは85℃以上の高温で加熱し続けることにより、沈殿が生じることを見出した。なお、加熱温度の上限は、大気圧下での沸点であり、実質的に100～110℃程度である。この沈殿は、溶液が濃縮して過飽和になって析出する硫酸銅とは異質の物と考えられ、前記沈殿が析出した後に加熱を止め、室温まで冷却しても過飽和による硫酸銅の結晶は生じない。

【0010】さらに、前記沈殿を分析してみると、ニッケルが加熱前の溶液の1%ほどしか分配しないことも見出した。すなわち、この沈殿を回収し再度溶解して硫酸銅の結晶を析出させることにより、加熱以外に特別な試薬等も必要とせず、ニッケルの少ない高純度な硫酸銅を得ることができる。

【0011】また、加熱前の硫酸銅溶液のpHが、おおむね1.7より低くなると、この結晶は再溶解するのか生成せず、またpHがおおむね4.5を超えると、銅が水酸化銅として沈殿すると共に水酸化ニッケルの沈殿も生成し、精製効果がなくなることを見出した。

【0012】また、沈殿が生成しても硫酸等を補加してpHを1.7より低くなるように調整すると沈殿が再溶解する。よって、加熱前の水溶液のpHは、1.7以上4.5以下とすることが本発明を実施する上で好ましい。

【0013】

【実施例】（実施例）硫酸銅結晶1.3kgに純水を加え2リットルにしたもの用意し、水溶液Aとした。Aのp

Hは、2.0であった。Aをエアーが巻き込むように攪拌しながら加熱し、完全に溶解後も85℃以上に1時間維持し、液を1.9リットルまで蒸発させた。なお、この時の濃度ではそのまま冷却しても溶解度上は過飽和でなく結晶は析出しないはずであるが、黄緑色の沈殿Bが生成するためこれを濾過して分離し分析した。

【0014】その後3時間をかけて、0.8リットルまで濃縮した。濃縮後攪拌しながら加熱を止め、2時間かけて常温まで冷却した。冷却後固液を分離し、冷却後濃縮液をCとして、CuとNiを分析し、Cu/Ni比を求めた。

【0015】表1に示すように、Aを加熱して析出した沈殿Bには殆どニッケルが含まれておらず、この沈殿を再溶解して再結晶させた硫酸銅、すなわち実質的に1段の濃縮でNiが0.0004重量%と極めて少ない高純度な硫酸銅（硫酸銅D）が得られた。

【0016】なお、同等の試験を溶解液のpHを変化させてさらに行ったが、溶解時のpHがおおむね1.7以下ではこの結晶は再溶解するのか生成せず、またpHがおおむね4.5以上では、銅が水酸化銅として沈殿すると共に水酸化ニッケルの沈殿も生成し、精製効果がなくなることがわかった。また、沈殿が生成しても硫酸等を補加してpHを1.7以下になるように調整すると沈殿が再溶解することも併せて確認した。

（比較例）実施例と同様に硫酸銅結晶1.3kgに純水を加え2リットルにしたものを用意しH2.0の水溶液Aとした。比較例において水溶液Aは、蒸発とエアーの巻き込みをしないように容器に蓋をしたままゆっくりと攪拌し、70℃程度で完全に溶解した。このとき、沈殿等は何も生成しなかった。その後3時間をかけて0.8リットルまで濃縮した。濃縮後攪拌しながら加熱を止め、2時間かけて常温まで冷却した。冷却後固液を分離し、それぞれCuとNiを分析し、Cu/Ni比を求めた。沈

殿した硫酸銅結晶をE、濃縮液をFとした。

【0017】また、硫酸銅結晶Eを再度・濃縮し、得られた再結晶硫酸銅Gを分析して比較した。さらにこの再結晶硫酸銅をさらに再結晶して再々結晶硫酸銅Hを得た。

【0018】

（表1）

	単位	Cu	Ni	Cu/Ni
水溶液A	g/l	163	0.256	640
（実施例）				
生成沈殿B	wt%	52.4	0.0014	37430
濃縮後液C	g/l	21.9	0.18	120
再結晶硫酸銅D	wt%	25.5	0.0004	63750
（比較例）				
硫酸銅結晶E	wt%	25.5	0.04	640
濃縮液F	g/l	41.4	0.032	1290
再結晶硫酸銅G	wt%	25.5	0.004	6380
再々結晶硫酸銅H	wt%	25.5	0.0004	63750

表1に示すようにAで析出した沈殿Bには殆どニッケルが含まれておらず、この沈殿を再溶解し再結晶させると、すなわち実質的に1段の濃縮でNiが0.0004%と極めて少ない高純度な硫酸銅が得られることがわかる。これに対して従来の方法では同じNi品位を得るのに3回の濃縮・再結晶が必要であった。

【0019】なお、本発明では、ニッケル含有量の少ない高純度硫酸銅結晶を得ることを主目的としたが、表1に示すように、結晶析出後にニッケルの濃縮した硫酸銅溶液が得られる効果もある。

【0020】

【発明の効果】本発明によりニッケルの少ない高純度の硫酸銅結晶が経済的に得られるようになる。